



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C07C 51/25, 57/04</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/53558</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)</p>											
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01631</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">199 10 506.5</td> <td style="width: 40%;">10. März 1999 (10.03.99)</td> <td style="width: 30%;">DE</td> </tr> <tr> <td>199 10 508.1</td> <td>10. März 1999 (10.03.99)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>199 27 624.2</td> <td>17. Juni 1999 (17.06.99)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>199 48 248.9</td> <td>7. Oktober 1999 (07.10.99)</td> <td>DE</td> </tr> </table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestrasse 30, D-68165 Mannheim (DE). NEUMANN, Hans-Peter [DE/DE]; Mittelstrasse 12, D-67067 Ludwigshafen (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D-67317 Altleiningen (DE).</p>	199 10 506.5	10. März 1999 (10.03.99)	DE	199 10 508.1	10. März 1999 (10.03.99)	DE	199 27 624.2	17. Juni 1999 (17.06.99)	DE	199 48 248.9	7. Oktober 1999 (07.10.99)	DE	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
199 10 506.5	10. März 1999 (10.03.99)	DE											
199 10 508.1	10. März 1999 (10.03.99)	DE											
199 27 624.2	17. Juni 1999 (17.06.99)	DE											
199 48 248.9	7. Oktober 1999 (07.10.99)	DE											
<p>(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE INTO ACRYLIC ACID</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACRYLSÄURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for the catalytic gas phase oxidation of propene into acrylic acid in which the initial mixture of reaction gas, with an increased propene charge, is oxidized on a first fixed-bed catalyst during a first reaction step, said fixed-bed catalyst being accommodated in two reaction zones A, B arranged in a spatially successive manner, whereby the temperature of reaction zone B is kept at a higher temperature than that of reaction zone A. In addition, the mixture of product gas which contains acrolein and which is of the first reaction step is, under an increase acrolein charge, subsequently oxidized on a second fixed-bed catalyst during a second reaction step. Said second fixed-bed catalyst is accommodated in two successively arranged reaction zones C, D, whereby the temperature of reaction zone D is kept at a higher temperature than that of reaction zone C.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer erhöhten Propenbelastung in einer ersten Reaktionsstufe an einem ersten Festbettkatalysator oxidiert, der in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird, und anschliessend das Acrolein enthaltende Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe unter einer erhöhten Acroleinbelastung an einem zweiten Festbettkatalysator oxidiert, der in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen C, D untergebracht ist, wobei die Reaktionszone D auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone C gehalten wird.</p>													

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure

### 5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Pro-  
pen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu  
10 wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff be-  
steht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den mole-  
kularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  
 $O_2:C_3H_6 \geq 1$  enthält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei  
erhöhter Temperatur so über einen ersten Festbettkatalysator,  
15 dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie  
Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multi-  
metalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durch-  
gang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der  
Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammen-  
20 genommen  $\geq 90$  mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reak-  
tionsstufe verlassenden Produktgasgemisches durch direkte und/  
oder indirekte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produkt-  
gasgemisch gegebenenfalls molekularen Sauerstoff und/oder Inert-  
gas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, mole-  
25 kularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens  
20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthal-  
tendes Reaktionsgasausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauer-  
stoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$   
enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur  
30 so über einen zweiten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse we-  
nigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid  
ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  
 $\geq 90$  mol-% und die Selektivität der über beide Reaktionsstufen  
bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen,  
35  $\geq 80$  mol-% beträgt.

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation  
von Propen zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z.B.  
DE-A 3002829). Im besonderen sind die beiden Reaktionsstufen für  
40 sich bekannt (vgl. z.B. EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A 15565,  
DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807465,  
WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897  
und DE-A 19855913).

## 2

Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

- 5 Die Zielsetzung einer jeden zweistufigen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure ( $RZA_{As}$ ) zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je Stunde und Gesamtvolumen der verwendeten Katalysatorschüttung in  
10 Litern erzeugte Gesamtmenge an Acrylsäure).

- Es besteht deshalb generelles Interesse daran, eine solche zweistufige Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure einerseits unter einer möglichst hohen Belastung der ersten Fest-  
15 bettkatalysatorschüttung mit Propen (darunter wird die Menge an Propen in Normlitern (=  $Nl$ ; das Volumen in Liter, das die entsprechende Propenmenge bei Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 pro Stunde durch einen Liter an Kata-  
20 lysatorschüttung 1 geführt wird) und andererseits unter einer möglichst hohen Belastung der zweiten Festbettkatalysatorschüttung mit Acrolein (darunter wird die Menge an Acrolein in Normlitern (=  $Nl$ ; das Volumen in Liter, das die entsprechende Acroleinmenge bei Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen  
25 würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches 2 pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung 2 geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den beim einmaligen Durchgang des Reaktionsgasausgangsgemisches durch die beiden Festbettkatalysatorschüttungen erfolgenden Umsatz an Propen  
30 und Acrolein sowie die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der damit einhergehenden Acrylsäurebildung (bezogen auf umgesetztes Propen) nennenswert zu beeinträchtigen.

- Die Realisierung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß sowohl die Festbettgasphasenoxidation von Propen  
35 zu Acrolein als auch die Festbettgasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure einerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

- 40 Mit zunehmender Propen- bzw. Acroleinbelastung der jeweiligen Festbettkatalysatorschüttung muß, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentlichen gleichbleibenden Propen- bzw. Acroleinumsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß  
45 infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität der Wert-

produktbildung abnimmt (vgl. z.B. EP-B 450 596, Example 1 und Example 2).

Die konventionellen Verfahren der katalytischen Festbettgasphase-  
5 noxidation von Propen zu Acrolein bzw. von Acrolein zu Acryl-  
säure, die dadurch charakterisiert sind, daß als ein Hauptbe-  
standteil des inerten Verdünnungsgases Stickstoff und außerdem  
ein in einer Reaktionszone befindlicher und längs dieser Reaktion  
homogener, d.h., über die Festbettkatalysatorschüttung chemisch  
10 einheitlich zusammengesetzter, Festbettkatalysator verwendet und  
die Temperatur der Reaktionszone auf einem über die Reaktionszone  
einheitlichen Wert gehalten wird (unter Temperatur einer Reakti-  
onszone wird hier die Temperatur der in der Reaktionszone befind-  
lichen Festbettkatalysatorschüttung bei Ausübung des Verfahrens  
15 in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden; ist diese  
Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht konstant, so meint  
der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier den Zahlenmittel-  
wert der Temperatur der Katalysatorschüttung längs der Reaktions-  
zone), beschränken daher den anzuwendenden Wert der Propen- bzw.  
20 Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung.

So liegt der angewandte Wert der Propenbelastung der Festbettka-  
talytatorschüttung normalerweise bei Werten  $\leq 155$  Nl Propen/l Ka-  
talytatorschüttung  $\cdot$  h (vgl. z.B. EP-A 15565 (maximale Propen-  
25 last = 120 Nl Propen/lh), DE-C 2830765 (maximale Propen-  
last = 94,5 Nl Propen/lh), EP-A 804465 (maximale Propen-  
last = 128 Nl Propen/lh), EP-B 279374 (maximale Propen-  
last = 112 Nl Propen/lh), DE-C 2513405 (maximale Propen-  
last = 110 Nl Propen/lh), DE-A 3300044 (maximale Propen-  
30 last = 112 Nl Propen/lh), EP-A 575897 (maximale Propen-  
last = 120 Nl Propen/lh), DE-C 3338380 (in im wesentlichen allen  
Beispielen beträgt die maximale Propenlast 126 Nl Propen/lh; nur  
im Fall einer speziellen Katalysatorzusammensetzung wurde eine  
Propenlast von 162 Nl/lh realisiert) und DE-A 19855913 (maximale  
35 Propenlast = 155 Nl Propen/lh).

Die WO 98/24746 erachtet es bereits bei einer Propenbelastung von  
bis zu 148,8 Nl Propen/lh als erforderlich, die Katalysatorschüt-  
tung so zu strukturieren, daß ihre volumenspezifische Aktivität  
40 in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zu-  
nimmt.

Die JP-A 91/294239 offenbart zwar in einer beispielhaften Ausführ-  
ungsform bei im wesentlichen konventioneller Verfahrensweise  
45 eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 160 Nl Propen/lh für  
eine katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als  
möglich, dies jedoch ebenfalls nur zum Preis einer in Strömungs-

## 4

richtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunehmenden volumenspezifischen Aktivität. Eine solche Verfahrensweise ist großtechnisch aber nur wenig praktikabel, wird die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein üblicherweise doch in

5 Rohrbündelreaktoren mit einigen tausend Kontaktrohren durchgeführt, von denen jedes einzelne mit der abgestuften Katalysatorschüttung beschickt werden muß.

In der EP-B 450596 wurde unter Anwendung einer strukturierten Katalysatorschüttung bei ansonsten konventioneller Verfahrensweise

10 eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 202,5 Nl Propen/l.h realisiert. Dies allerdings auf Kosten einer verringerten Wertproduktselektivität.

15 Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565, offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vor-

20 genannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung der Katalysatorschüttung bei 140 Nl Propen/l.h.

In der EP-A 293224 wurden Propenbelastungen oberhalb von 160 Nl Propen/l.h realisiert. Dies allerdings auf Kosten eines speziellen

25 zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwen-

30 diger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen.

In entsprechender Weise beschränken die Verfahren des Standes der Technik den anzuwendenden Wert der Acroleinbelastung der Fest-

35 bettkatalysatorschüttung bei einer katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure normalerweise auf Werte  $\leq 150$  Nl Acrolein/l Katalysator  $\cdot$  h (vgl. z.B. EP-B 714700; dort beträgt die maximale angewandte Acroleinlast = 120 Nl Acrolein/l.h).

40 Zweistufige Gasphasenoxidationen von Propen zu Acrylsäure, bei denen in den beiden Oxidationsstufen sowohl eine hohe Propenbelastung als auch eine hohe Acroleinbelastung des jeweiligen Festbettkatalysators gefahren werden, sind aus dem Stand der Technik so gut wie nicht bekannt.

45

Eine der wenigen Ausnahmen bilden die bereits zitierte EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in diesen beiden Schriften die maximale realisierte Propenbelastung, trotz Verwendung eines in-  
5 erten Verdünnungsgases mit einer höheren molaren Wärmekapazität als Stickstoff, und damit im wesentlichen automatisch auch die bei direktem Durchgang des Produktgasgemisches der Propenoxi-  
dationsstufe in die Acroleinoxidationsstufe nachfolgende Acroleinbe-  
lastung der Katalysatorschüttung bei  $\leq 140$  Nl Reaktand (Propen  
10 oder Acrolein)/l·h.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphaseno-  
xidation von Propen zu Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, das  
15 eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure gewährleistet, ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik auf-  
zuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation  
20 von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff und  
das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_6 \geq 1$  enthält, zu-  
25 nächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen ersten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenig-  
stens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Anti-  
mon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist,  
führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-%  
30 und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung so-  
wie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen  $\geq 90$  mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassen-  
den Produktgasgemisches durch indirekte und/oder direkte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produktgasgemisch gegebenen-  
35 falls molekularen Sauerstoff und/oder Inertgas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und  
wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasaus-  
gangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein  
40 in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$  enthält, in einer zwei-  
ten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen zweiten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän  
und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der  
Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die Sele-  
45 tivität der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäure-

## 6

bildung, bezogen auf umgesetztes Propen,  $\geq 80$  mol-% beträgt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 5 a) die Belastung des ersten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl Propen/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,
- 10 b) der erste Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C bzw. bis 350°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C bzw. bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- 15 c) das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt,
- 20 d) die Reaktionszone A sich bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt,
- e) die Belastung des zweiten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 enthaltenen Acrolein  $\geq 140$  Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,
- 25 f) der zweite Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen C,D angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone D 30
- 30 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- g) das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 die Reaktionszonen C,D in der zeitlichen Abfolge "erst C", "dann D" durchströmt und
- 35 h) sich die Reaktionszone C bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

40

Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C. Ferner liegt die Temperatur der Reaktions-

45



zone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Reaktionsstufe  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-% betragen. Die in der ersten Reaktionsstufe bei einfachem Durchgang resultierende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung wird dabei regelmäßig  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-%, häufig  $\geq 95$  mol-% oder  $\geq 96$  mol-% bzw.  $\geq 97$  mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 von  $\geq 165$  Nl/l.h oder von  $\geq 170$  Nl/l.h bzw.  $\geq 175$  Nl/l.h oder  $\geq 180$  Nl/l.h, sondern auch bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 von  $\geq 185$  Nl/l.h oder  $\geq 190$  Nl/l.h bzw.  $\geq 200$  Nl/l.h oder  $\geq 210$  Nl/l.h sowie bei Belastungswerten  $\geq 220$  Nl/l.h oder  $\geq 230$  Nl/l.h bzw.  $\geq 240$  Nl/l.h oder  $\geq 250$  Nl/l.h.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das für das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu  $\geq 30$  Vol-%, oder zu  $\geq 40$  Vol-%, oder zu  $\geq 50$  Vol-%, oder zu  $\geq 60$  Vol-%, oder zu  $\geq 70$  Vol-%, oder zu  $\geq 80$  Vol-%, oder zu  $\geq 90$  Vol-%, oder zu  $\geq 95$  Vol-% aus molekularem Stickstoff besteht.

Bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 oberhalb von 250 Nl/l.h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte Verdünnungsgase sollen hier generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang durch die jeweilige Reaktionsstufe zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 % umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, Butan, CO<sub>2</sub>, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen für das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch bereits bei geringeren Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet

werden. Es überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über die Reaktionszonen A,B betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung 1 durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätsseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung des ersten Festbettkatalysators den Wert 600 Nl/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen des ersten Festbettkatalysators beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten  $\leq 300$  Nl/l·h, häufig bei Werten  $\leq 250$  Nl/l·h.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Reaktionsstufe sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck in der ersten Reaktionsstufe bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck in der ersten Reaktionsstufe 100 bar nicht überschreiten.

Das molare Verhältnis von  $O_2:C_3H_6$  im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 muß erfindungsgemäß  $\geq 1$  betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten  $\leq 3$  liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von  $O_2:C_3H_6$  im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 erfindungsgemäß  $\geq 1,5$  und  $\leq 2,0$ .

Als Quelle für den in der ersten Reaktionsstufe erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B.  $\geq 90$  Vol.-%  $O_2$ ,  $\leq 10$  Vol.-%  $N_2$ ) in Betracht.

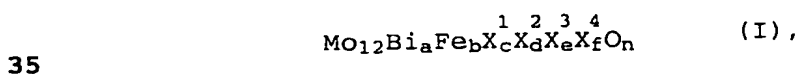
Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Pro-pen:Sauerstoff:indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 von 1:(1,0 bis 3,0):(5 bis 25), vorzugsweise 1:(1,7 bis 2,3):(10 bis 15) durchführen.

In der Regel enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Als Festbettkatalysatoren 1 kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetalloxid ist.

- 5 D.h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-  
 10 A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden, als Festbettkatalysatoren 1 eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders her-  
 15 vorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$  aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der  
 20 DE-A 19855913 (Stöchiometrie:  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$ ) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Ferner wären die Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu  
 25 nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.
- 30 Eine Vielzahl der als Festbettkatalysatoren 1 geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- $\text{X}^1 =$  Nickel und/oder Kobalt,  
 40  $\text{X}^2 =$  Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
 $\text{X}^3 =$  Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,  
 $\text{X}^4 =$  Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,  
 45  $a =$  0,5 bis 5,  
 $b =$  0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,  
 $c =$  0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,

## 10

- d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,  
e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,  
f = 0 bis 10 und  
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von  
5 Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, sub-  
summieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z.B. die  
DE-A 4023239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln,  
10 Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenka-  
talyseatoren, d.h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten,  
inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie  
aber auch in Pulverform als Katalysatoren 1 angewendet werden.  
Selbstverständlich kann als Katalysator 1 erfindungsgemäß auch  
15 der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetalloxidkatalysator ACS-4 der  
Fa. Nippon Shokubai verwendet werden.

Prinzipiell können für die Festbettkatalysatoren 1 geeignete Ak-  
tivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in ein-  
20 facher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten  
Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges,  
vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zu-  
sammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperatu-  
ren von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl un-  
25 ter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B.  
Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter redu-  
zierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas,  $\text{NH}_3$ , CO und/oder  
 $\text{H}_2$ ) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige  
Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab.  
30 Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetallo-  
xidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei de-  
nen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbin-  
dungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauer-  
stoff, in Oxide überführbar sind.

35

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem  
Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbo-  
nate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht  
(Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  
40  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren  
Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen  
zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige  
Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

45 Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung  
von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form  
erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangs-

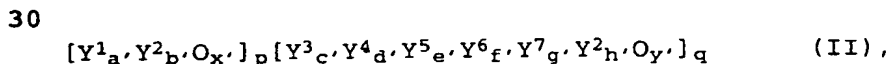
- verbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.
- 15 Die als erfindungsgemäße Festbettkatalysatoren 1 geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden
- 20 Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser
- 30 und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.
- 35 Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der
- 40 Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet.
- 45 Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt

## 12

im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

- Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse
- 5 Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder
- 10 Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurch-
- 15 messer 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke
- 20 von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte
- 25 Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige als Festbettkatalysatoren 1 erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 35  $y^1$  = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,  
 $y^2$  = Molybdän und/oder Wolfram,  
 $y^3$  = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,  
 $y^4$  = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
- 40  $y^5$  = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,  
 $y^6$  = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,  
 $y^7$  = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder
- 45 Uran,

$a' = 0,01$  bis 8,

b' = 0,1 bis 30,

c' = 0 bis 4,

d' = 0 bis 20,

e' = 0 bis 20,

5 f' = 0 bis 6,

g' = 0 bis 15,

h' = 8 bis 16,

x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

10 p, q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung

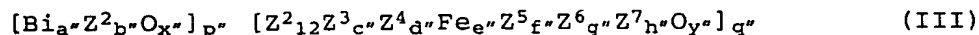
15  $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_{x'}$ , deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100  $\mu m$ , häufig 10 nm bis 500 nm oder 1  $\mu m$  bis 50 bzw. 25  $\mu m$ , beträgt.

20

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen II sind solche, in denen  $Y^1$  Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen

25 Formel III



in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

30

$Z^2$  = Molybdän und/oder Wolfram,

$Z^3$  = Nickel und/oder Kobalt,

$Z^4$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

$Z^5$  = Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,

35  $Z^6$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

$Z^7$  = Kupfer, Silber und/oder Gold,

$a''$  = 0,1 bis 1,

$b''$  = 0,2 bis 2,

40  $c''$  = 3 bis 10,

$d''$  = 0,02 bis 2,

$e''$  = 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,

$f''$  = 0 bis 5,

$g''$  = 0 bis 10,

45  $h''$  = 0 bis 1,

$x'', y''$  = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in III bestimmt werden,

14

$p'', q''$  = Zahlen, deren Verhältnis  $p''/q''$  0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen  $Z^2_b = (\text{Wolfram})_b$  und  $Z^2_{12} = (\text{Molybdän})_{12}$  ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%) des gesamten Anteils  $[y^1_a, y^2_b, O_x]_p$  ( $[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]_p$ ) der als Fest-  
10 bettkatalysatoren 1 erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemi-  
15 schen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung  $y^1_a, y^2_b, O_x$ ,  $[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]$  vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100  $\mu\text{m}$  liegt.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmas-  
20 sen II-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetalloxidmassen II-Aktivmassen ist z.B. in der EP-A 575897 sowie in der DE-A 19855913 beschrieben.

25

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors of-  
30 fenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224 und der DE-A 2903218 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

35

D.h., in einfachster Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator 1 in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel  
40 Salzschnmelzen, geführt. Der Rohrabchnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone. D.h., in einfachster Weise umströmt ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durch-  
45 gang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative An-



## 15

schlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A,B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf in-  
5 dividuellen Temperaturen gehalten werden).

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt die erste Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre,  
10 in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-% oder mehr vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem  
15 Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Das Heißpunktmaximum der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

Die beiden Salzbad A,B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umge-  
20 kehrt) angewandt werden.  
25

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschnmelze  
30 noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

35 Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 der Katalysatorbeschickung 1 auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt.

40 Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktröhre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbe-  
45 hälter untergebrachte Anzahl an Kontaktröhren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktröhre

## 16

15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperaturmedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt. D.h., das vorgenannte  $\Delta T$  kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 390°C bzw. bis 350°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis 420°C bzw. bis 380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propanbelastung der Katalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.

45

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

- 5 Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen A, B auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch  
10 als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen 1 verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann wie in  
15 der WO 98/24746 oder wie in der JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden.  
20 Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

- 25 Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung der Reaktionsstufe 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen,  
30 um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken. Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382098 beschrieben gestaltet werden.

- 35 Erfindungsgemäß hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das die erste Reaktionsstufe verlassende Produktgasgemisch vor dem Eintritt in die zweite Reaktionsstufe abzukühlen, um so eine Nachvollverbrennung von Teilen des in der ersten Reaktionsstufe gebildeten  
40 Acroleins zu unterdrücken. Üblicherweise wird dazu zwischen die beiden Reaktionsstufen ein Nachkühler geschaltet. Dies kann im einfachsten Fall ein indirekter Rohrbündelwärmeüberträger sein. Das Produktgasgemisch wird dabei in der Regel durch die Rohre geführt und um die Rohre wird ein Wärmetauschermedium geführt, dessen Art der für die Rohrbündelreaktoren empfohlenen Wärmetauschermedien entsprechen kann. Mit Vorteil ist das Rohrrinnere mit  
45 inerten Füllkörpern (z.B. Spiralen als Edelstahl, Ringe aus Stea-

tit, Kugeln aus Steatit etc.) gefüllt. Selbige verbessern den Wärmeaustausch und fangen gegebenenfalls aus der Festbettkatalysatorschüttung der ersten Reaktionsstufe sublimierendes Molybdäntrioxid vor einem Eintritt desselben in die zweite Reaktionsstufe ab. Es ist von Vorteil, wenn der Nachkühler aus mit Zinksilicatsfarbe beschichtetem rostfreiem Stahl gefertigt ist.

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird das Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe in den vorstehend beschriebenen Nachkühler auf eine Temperatur von 210 bis 290°C, häufig 220 bis 260°C oder 225 bis 245°C abgekühlt. D.h., die Abkühlung des Produktgasgemisches der ersten Reaktionsstufe kann durchaus auf Temperaturen erfolgen, die unterhalb der Temperatur der Reaktionszone C liegen. Die beschriebene Nachkühlung ist jedoch keineswegs zwingend und kann insbesondere dann in aller Regel entfallen, wenn der Weg des Produktgasgemisches von der ersten Reaktionsstufe in die zweite Reaktionsstufe kurz gehalten wird. Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren ferner so verwirklicht, daß man den Sauerstoffbedarf in der zweiten Reaktionsstufe nicht bereits durch einen entsprechend hohen Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 deckt, sondern den benötigten Sauerstoff im Bereich zwischen erster und zweiter Reaktionsstufe zugibt. Dies kann vor, während, nach und/oder zur Nachkühlung erfolgen. Als Quelle für den in der zweiten Reaktionsstufe erforderlichen molekularen Sauerstoff kommen sowohl reiner Sauerstoff als auch Gemische aus Sauerstoff und Inertgas, z.B. Luft oder an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B.  $\geq 90$  Vol-%  $O_2$ ,  $\leq 10$  Vol-%  $N_2$ ) in Betracht. Die Zugabe der Sauerstoffquelle erfolgt regelmäßig in auf den Reaktionsdruck komprimierter Form.

Der Acroleinanteil im so erzeugten Reaktionsgasausgangsgemisch 2 kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 3 bis 15 Vol-%, häufig bei 4 bis 10 Vol-% bzw. 5 bis 8 Vol-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

Erfindungsgemäß muß das molare Verhältnis von  $O_2$ :Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2  $\geq 0,5$  betragen. Häufig beträgt dieses Verhältnis  $\geq 1$ . Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten  $\leq 3$  liegen. Häufig wird das molare Verhältnis von  $O_2$ :Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 erfindungsgemäß 1 bis 2 bzw. 1 bis 1,5 betragen. Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren mit einem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 vorliegenden Acrolein:Sauerstoff:Wasserdampf:Inertgas-Volumenverhältnis ( $N_1$ ) von 1:(0,5 bzw. 1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 10) ausführen.

## 19

Der Arbeitsdruck kann in der zweiten Reaktionsstufe sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck in der zweiten Reaktionsstufe erfindungsgemäß bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1 bis 3 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck in der zweiten Reaktionsstufe 100 bar nicht überschreiten.

- Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone C bis zu einem Acroleinumsatz von 65 bis 80 mol-%. Außerdem liegt die Temperatur der Reaktionszone C mit Vorteil bei 245 bis 260°C. Die Temperatur der Reaktionszone D liegt vorzugsweise wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone C und beträgt vorteilhaft 265 bis 285°C.
- 15 Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone C und der Temperatur der Reaktionszone D gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 40°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone C und der Temperatur der Reaktionszone D kann erfindungsgemäß bis zu 10°C, bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.
- 25 Im übrigen kann der auf den einfachen Durchgang der zweiten Reaktionsstufe bezogene Acroleinumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren  $\geq 92$  mol-%, oder  $\geq 94$  mol-%, oder  $\geq 96$  mol-%, oder  $\geq 98$  mol-% und häufig sogar  $\geq 99$  mol-% betragen. Die Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Acrolein, wird dabei regelmäßig  $\geq 92$  mol-%, bzw.  $\geq 94$  mol-%, häufig  $\geq 95$  mol-% oder  $\geq 96$  mol-% bzw.  $\geq 97$  mol-% betragen.

- In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung 2 von  $\geq 140$  Nl/l·h bzw.  $\geq 150$  Nl/l·h oder von  $\geq 160$  Nl/l·h bzw.  $\geq 170$  Nl/l·h oder  $\geq 175$  Nl/l·h bzw.  $\geq 180$  Nl/l·h, sondern auch bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung von  $\geq 185$  Nl/l·h oder von  $\geq 190$  Nl/l·h bzw.  $\geq 200$  Nl/l·h oder  $\geq 210$  Nl/l·h sowie bei Belastungswerten  $\geq 220$  Nl/l·h oder  $\geq 230$  Nl/l·h bzw. 240 Nl/l·h oder  $\geq 250$  Nl/l·h.

- 40 Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das in der zweiten Reaktionsstufe erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu  $\geq 30$  Vol-%, oder zu  $\geq 40$  Vol-%, oder zu  $\geq 50$  Vol-%, oder zu  $\geq 60$  Vol-%, oder zu  $\geq 70$  Vol-%, oder zu  $\geq 80$  Vol-%, oder zu  $\geq 90$  Vol-%, oder zu  $\geq 95$  Vol-% aus molekularem Stickstoff besteht.

## 20

In zweckmäßiger Weise wird das inerte Verdünnungsgas beim erfindungsgemäßen Verfahren in der zweiten Reaktionsstufe zu 5 bis 20 Gew.-% aus  $H_2O$  (wird in der ersten Reaktionsstufe gebildet) und zu 70 bis 90 Vol.-% aus  $N_2$  bestehen.

5

Außer den in dieser Schrift genannten Bestandteilen enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 normalerweise im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

- 10 Bei Acroleinbelastungen des zweiten Festbettkatalysators oberhalb von 250  $Nl/l \cdot h$  wird für das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 die Mitverwendung von inerten Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Butan, Pentan,  $CO_2$ ,  $CO$ , Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase aber auch bereits  
15 bei geringeren Acroleinbelastungen mitverwendet werden. Es überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen C, D betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswerten Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu  
20 erleiden.

- Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung des zweiten Festbettkatalysators den Wert von 600  $Nl/l \cdot h$  nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Acroleinbelas-  
25 stungen der Katalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten  $\leq 300 Nl/l \cdot h$ , häufig bei Werten  $\leq 250 Nl/l \cdot h$ .

- In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acrolein-  
30 belastung der zweiten Katalysatorschüttung etwa 10  $Nl/l \cdot h$ , häufig etwa 20 bzw. 25  $Nl/l \cdot h$  unterhalb der Propenbelastung der ersten Katalysatorschüttung liegen. Dies ist primär darauf zurückzuführen, daß in der ersten Reaktionsstufe sowohl Umsatz als auch Selektivität in der Regel nicht 100 % erreichen. Ferner wird der  
35 Sauerstoffbedarf der zweiten Reaktionsstufe üblicherweise durch Luft gedeckt.

- Beachtenswerterweise liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acryl-  
40 säurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, selbst bei höchsten Propen- und Acroleinbelastungen in der Regel bei Werten  $\geq 83 \text{ mol-}\%$ , häufig bei  $\geq 85 \text{ mol-}\%$  oder  $\geq 88 \text{ mol-}\%$ , oft bei  $\geq 90 \text{ mol-}\%$  oder  $> 93 \text{ mol-}\%$ .

45

## 21

Als Festbettkatalysatoren 2 kommen für die gasphasenkatalytische Acroleinoxidation in der zweiten Reaktionsstufe alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthalten- des Multimetalloxid ist.

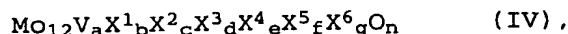
5

Solchermaßen geeignete Multimetalloxidkatalysatoren können beispielsweise der US-A 3 775 474, der US-A 3 954 855, der US-A 3 893 951 und der US-A 4 339 355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetalloxidmassen der

- 10 EP-A 427 508, der DE-A 2 909 671, der DE-C 31 51 805, der DE-AS 2 626 887, der DE-A 43 02 991, der EP-A 700 893, der EP-A 714 700 und der DE-A 19 73 6105. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714 700 sowie der DE-A 19 73 6105.

15

Eine Vielzahl der als Festbettkatalysatoren 2 geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel IV



20

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- $\text{X}^1 =$  W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,  
 25  $\text{X}^2 =$  Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,  
 $\text{X}^3 =$  Sb und/oder Bi,  
 $\text{X}^4 =$  eines oder mehrere Alkalimetalle,  
 $\text{X}^5 =$  eines oder mehrere Erdalkalimetalle,  
 $\text{X}^6 =$  Si, Al, Ti und/oder Zr,  
 30  $a =$  1 bis 6,  
 $b =$  0,2 bis 4,  
 $c =$  0,5 bis 18,  
 $d =$  0 bis 40,  
 $e =$  0 bis 2,  
 35  $f =$  0 bis 4,  
 $g =$  0 bis 40 und  
 $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird,

40 subsummieren.

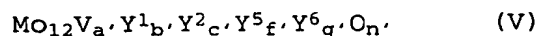
Bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetall-oxide IV sind jene, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel IV erfaßt werden:

45

- $\text{X}^1 =$  W, Nb, und/oder Cr,  
 $\text{X}^2 =$  Cu, Ni, Co, und/oder Fe,

- $x^3 =$  Sb,  
 $x^4 =$  Na und/oder K,  
 $x^5 =$  Ca, Sr und/oder Ba,  
 $x^6 =$  Si, Al, und/oder Ti,  
5  $a =$  1,5 bis 5,  
 $b =$  0,5 bis 2,  
 $c =$  0,5 bis 3,  
 $d =$  0 bis 2,  
 $e =$  0 bis 0,2,  
10  $f =$  0 bis 1 und  
 $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird.

Ganz besonders bevorzugte Multimetalloxide IV sind jedoch jene  
 15 der allgemeinen Formel V



20

mit

- $y^1 =$  W und/oder Nb,  
 $y^2 =$  Cu und/oder Ni,  
25  $y^5 =$  Ca und/oder Sr,  
 $y^6 =$  Si und/oder Al,  
 $a' =$  2 bis 4,  
 $b' =$  1 bis 1,5,  
 $c' =$  1 bis 3,  
30  $f' =$  0 bis 0,5  
 $g' =$  0 bis 8 und  
 $n' =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in V bestimmt wird.

35 Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (IV) sind in sich bekannter, z.B. in der DE-A 4335973 oder in der EP-A 714700 offenbarter, Weise erhältlich.

Prinzipiell können erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 ge-  
 40 eignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel IV, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch er-  
 45 zeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und



## 23

Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie  $H_2$ ,  $NH_3$ , CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige 5 Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen IV kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesen- 10 heit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen IV kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die 15 Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

20 Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen 25 wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

30 Die erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel IV, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden 35 Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. 40 Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 45 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch

Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktiv-  
5 masse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der  
10 DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen,  
15 z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

20

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit  
25 deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis  
30 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu ver-  
35 wendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit  
40 der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 zu verwenden-  
45 dende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel VI,

25

[D]<sub>p</sub>[E]<sub>q</sub> (VI),

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

5 D =  $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g\text{O}_x$  ,

E: =  $\text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y$  ,

Z<sup>1</sup> = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

Z<sup>2</sup> = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

Z<sup>3</sup> = Sb und/oder Bi,

10 Z<sup>4</sup> = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H

Z<sup>5</sup> = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,

Z<sup>6</sup> = Si, Al, Ti und/oder Zr,

Z<sup>7</sup> = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,

15 a" = 1 bis 8,

b" = 0,2 bis 5,

c" = 0 bis 23,

d" = 0 bis 50,

e" = 0 bis 2,

20 f" = 0 bis 5,

g" = 0 bis 50,

h" = 4 bis 30,

i" = 0 bis 20 und

x", y" = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt werden und

25 p, q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160:1 bis 1:1 beträgt,

30 und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetalloxidmasse E

$\text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y$  (E),

35 in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup>, Z<sup>6</sup>, die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D

40

$\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g$  (D),

enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige

45 Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse

## 26

vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

Bevorzugt sind die Multimetalloxidmassen VI, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur  $\leq 70^\circ\text{C}$  erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren enthalten z.B. die EP-A 668104, die DE-A 19736105 und die DE-A 19528646.

10

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen IV-Katalysatoren Gesagte.

15 In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines für die zweite Reaktionsstufe erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch  
20 die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224 und der DE-A 2903582 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

25 D.h., in einfacher Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschnmelzen, geführt. Der Rohrabchnitt, über den sich das je-  
30 weilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone.

D.h., in einfacher Weise umströmt ein Salzbad C diejenigen Abschnitte der Rohre (die Reaktionszone C), in welchem sich die  
35 oxidative Umsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes im Bereich von 55 bis 85 mol.% vollzieht und ein Salzbad D umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone D), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines  
40 Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen C,D weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

45 Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt die Reaktionsstufe 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad D umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in

## 27

welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert von  $\geq 92$  mol.-%, oder  $\geq 94$  mol.-%, oder  $\geq 96$  mol.-%, oder  $\geq 98$  mol.-%, und häufig sogar  $\geq 99$  mol.-% oder mehr vollzieht.

5

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone D hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone C. Die Temperatur des Heißpunktmaximums der Reaktionszone D liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone C.

10

Die beiden Salzbad C, D können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich

15 kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone C eine Gleichströmung und in der Reaktionszone D eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschnmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/

## 28

oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen  
5 der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufe so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt.  
10 D.h., das vorgenannte  $\Delta T$  kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C beträgt erfindungsgemäß normalerweise 230 bis  
15 270°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 250°C bis 300°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C, häufig wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone C eintretenden Wärmeaustauschmittels.

20 Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D wenigstens 20° oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone C eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die  
25 Reaktionszone C bzw. D kann erfindungsgemäß somit bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperatur aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Acroleinbelastung der Katalysator-  
30 schüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D sein. Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone C bei 245 bis 260°C und die Eintrittstemperatur in die  
35 Reaktionszone D bei 265 bis 285°C.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen C, D auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen  
40 den beiden Reaktionszonen C, D auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen C, D auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysator-  
45 schüttungen 2 verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann z.B. durch

Verdünnung mit Inertmaterial oder Variation der Aktivität des Multimetalloxids bewirkt werden).

Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise in der  
5 zweiten Reaktionsstufe auch die in der EP-A 293224 und in der  
EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan,  
oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf  
auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgas-  
gemisches abnehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysa-  
10 torschüttung 2.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß  
für eine Durchführung in der zweiten Reaktionsstufe des  
erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS  
15 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet wer-  
den kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaus-  
tauschmittel der Reaktionszone D eine Teilmenge an die Reaktions-  
zone C abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines zu kalten  
Reaktionsgasausgangsgemisches 2 oder eines kalten Kreisgases zu  
20 bewirken. Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik, innerhalb ei-  
ner individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382 098 beschrie-  
ben gestaltet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine  
25 kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmali-  
gem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbil-  
dung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertpro-  
duktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der  
Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertpro-  
30 duktbildung beobachtet. Letzteres ist vermutlich darauf zurückzu-  
führen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Be-  
reich des erhöhten Propen- bzw. Acroleinumsatzes vorliegenden er-  
höhten Temperaturen eine geringere Readsorption von gebildetem  
Acrolein/Acrylsäure an den Festbettkatalysator bedingt.

35 Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim  
erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysator-  
belastung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

40 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure  
sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkompenten die  
Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z.B. rektifikativ und/oder  
kristallisativ) abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes  
Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reak-  
45 tion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasen-  
oxidation rückgeführt werden. Bei der erfindungsgemäßen zweistu-  
figen, von Propen ausgehenden Gasphasenoxidation erfolgt die

## 30

Rückführung zweckmäßigerweise in die erste Oxidationsstufe. Natürlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Proppenlasten angewendet werden.

- 5 Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$10 \quad \text{Umsatz an Edukt (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}}{\text{Molzahl eingesetztes Edukt}} \times 100$$

$$15 \quad \text{Selektivität der Produktbildung} = \frac{\text{Molzahl Edukt umgesetzt zu Produkt}}{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}} \times 100$$

$$20 \quad \text{Verweilzeit (sec.)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (Nl)}} \times 3600$$

### Beispiele und Vergleichsbeispiele

#### 25 a) Herstellung des Festbettkatalysators 1

##### 1. Herstellung einer Ausgangsmasse 1

In 775 kg einer wäßrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi, freie Salpetersäure 3 bis 5 Gew.-%; Massendichte: 1,22 bis 1,27 g/ml) wurden bei 25°C portionsweise 209,3 kg Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) eingerührt. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde anschließend noch 2 h bei 25°C gerührt und anschließend sprühgetrocknet.

35

Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von  $300 \pm 10^\circ\text{C}$  und einer Gasaustrittstemperatur von  $100 \pm 10^\circ\text{C}$ . Das erhaltene Sprühpulver wurde anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 780

40 bis  $810^\circ\text{C}$  calciniert (im luftdurchströmten Drehrohrofen ( $1,54 \text{ m}^3$  Innenvolumen,  $200 \text{ Nm}^3$  Luft/h)). Wesentlich bei der genauen Einstellung der Calcinationstemperatur ist, daß sie an der angestrebten Phasenzusammensetzung des Calcinationsprodukts orientiert zu erfolgen hat. Gewünscht sind die Phasen  $\text{WO}_3$  (monoklin) und

45  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , unerwünscht ist das Vorhandensein von  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  (Russellit). Sollte daher nach der Calcination die Verbindung  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  anhand eines Reflexes im Pulverröntgendiffraktogramm bei einem



## 31

Reflexwinkel von  $2\Theta = 28,4^\circ$  (CuK $\alpha$ -Strahlung) noch nachweisbar sein, so ist die Präparation zu wiederholen und die Calcinations-temperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs zu erhöhen, bis das Verschwinden des Reflexes erreicht wird. Das so

5 erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen, so daß der X<sub>50</sub>-Wert (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 oder DIN 66141) der resultierenden Körnung 5  $\mu\text{m}$  betrug. Das Mahlgut wurde dann mit 1 Gew.-% (bezogen auf das Mahlgut) fein-

10 teiligem SiO<sub>2</sub> (Rüttelgewicht 150 g/l; X<sub>50</sub>-Wert der SiO<sub>2</sub>-Partikel betrug 10  $\mu\text{m}$ , die BET-Oberfläche betrug 100 m<sup>2</sup>/g).

## 2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

15 Eine Lösung A wurde hergestellt indem man bei 60°C unter Rühren in 600 l Wasser 213 kg Ammoniumheptamolybdat löste und die resultierende Lösung unter Aufrechterhaltung der 60°C und Rühren mit 0,97 kg einer 20°C aufweisenden wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (46,8 Gew.-% KOH) versetzte.

20

Eine Lösung B wurde hergestellt indem man bei 60°C in 262,9 kg einer wäßrigen Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Co) 116,25 kg einer wäßrigen Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Fe) eintrug. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der 60°C die Lösung B

25 über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich in die vorgelegte Lösung A gepumpt. Anschließend wurde 15 Minuten bei 60°C gerührt. Dann wurden dem resultierenden wäßrigen Gemisch 19,16 kg eines Kieselgels (46,80 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, Dichte: 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt max. 0,5 Gew.-%) zugegeben und da-

30 nach noch weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt.

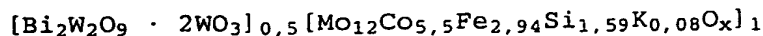
Anschließend wurde in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur:  $400 \pm 10^\circ\text{C}$ , Gasaustritts-temperatur:  $140 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Das resultierende Sprühpulver wies einen

35 Glühverlust von ca. 30 Gew.-% auf (3 h bei 600°C glühen).

## 3. Herstellung der Multimetalloxidaktivmasse

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine

40 Multimetalloxidaktivmasse der Stöchiometrie



erforderlichen Menge homogen vermischt. Bezogen auf die vorge-

45 nannte Gesamtmasse wurden zusätzlich 1,5 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24  $\mu\text{m}$ , max. 10 Gew.-% > 24  $\mu\text{m}$  und < 48  $\mu\text{m}$ , max. 5 Gew.-% > 48  $\mu\text{m}$ , BET-Oberfläche: 6 bis 13 m<sup>2</sup>/g)

## 32

homogen eingemischt. Das resultierende Trockengemisch wurde zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt thermisch behandelt.

5

Im Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Aktivmassevorläufermasse) wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 210°C erhöht. Die 210°C wurden wiederum während 1 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 230°C erhöht wurden. Diese Temperatur wurde ebenfalls 1 h aufrechterhalten bevor sie, wiederum mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 265°C erhöht wurde. Die 265°C wurden anschließend ebenfalls während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungsphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten. Eine Schüttung aus den resultierenden Vollkatalysatorringen bildete den Festbettkatalysator 1.

## b) Herstellung des Festbettkatalysators 2

25 1. Herstellung der katalytisch aktiven Oxidmasse  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$ 

190 g Kupfer(II)acetatmonohydrat wurden in 2700 g Wasser zu einer Lösung I gelöst. In 5500 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 860 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat, 143 g Ammoniummetavanadat und 126 g Ammoniumparawolframatheptahydrat zu einer Lösung II gelöst. Anschließend wurde die Lösung I auf einmal in die Lösung II eingerührt und anschließend soviel einer 25gew.-%igen wäßrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung zugesetzt, bis wieder eine Lösung entstand. Diese wurde bei einer Austrittstemperatur von 110°C sprühgetrocknet. Das resultierende Sprühpulver wurde je kg Pulver mit 0,25 kg einer 30gew.-%igen wäßrigen Essigsäurelösung mit einem Knetter der Fa. Werner & Pfleiderer vom Typ ZS1-80 verknetet und anschließend bei einer Temperatur von 110°C während 10 h im Trockenschrank getrocknet.

700 g des so erhaltenen Katalysatorvorläufers wurden in einem Luft/Stickstoffgemisch [(200 l  $\text{N}_2$ /15 l Luft)/h] in einem Drehrohrofen (50 cm lang, 12 cm Innendurchmesser) calciniert. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst innerhalb von einer Stunde von Raumtemperatur (ca. 25°C) kontinuierlich auf 325°C erhitzt. Anschließend wurde während 4 h

## 33

auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde innerhalb von 15 min auf 400°C erwärmt, bei dieser Temperatur während 1 h gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 5 Das calcinierte katalytisch aktive Material wurde zu einem feinteiligen Pulver gemahlen, von dem 50 % der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 10 µm passierten und dessen Anteil an Partikel mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 1 % betrug.

10

2. Schalenkatalysatorherstellung

- 28 kg ringförmiger Trägerkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit, mit einer Oberflächen-  
15 rauigkeit Rz gemäß EP-B 714700 von 45 µm und mit einem auf das Volumen der Trägerkörper bezogenen Porengesamtvolumen  $\leq 1$  Vol.-%, Hersteller: Caramtec DE) wurden in einem Dragierkessel (Neigungswinkel 90°; Hicoater der Fa. Lödige, DE) von 200 l Innenvolumen gefüllt. Anschließend wurde der Dragier-  
20 kessel mit 16 U/min in Rotation versetzt. Über eine Düse wurden innerhalb von 25 min 2000 g einer aus 75 Gew.-% H<sub>2</sub>O und 25 Gew.-% Glycerin bestehenden wäßrigen Lösung auf die Trägerkörper aufgesprüht. Gleichzeitig wurden im selben Zeit-  
raum 7 kg des katalytisch aktiven Oxidpulvers aus a) über  
25 eine Schüttelrinne außerhalb des Sprühkegels der Zerstäuberdüse kontinuierlich zudosiert. Während der Beschichtung wurde das zugeführte Pulver vollständig auf die Oberfläche der Trägerkörper aufgenommen, eine Agglomeration der feinteiligen oxidischen Aktivmasse wurde nicht beobachtet. Nach  
30 beendeter Zugabe von Pulver und wäßriger Lösung wurde bei einer Drehgeschwindigkeit von 2 Umdrehungen/min 20 min. 110°C heiße Luft in den Dragierkessel geblasen. Anschließend wurde noch 2 h bei 250°C in ruhender Schüttung (Hordenofen) unter Luft getrocknet. Es wurden ringförmige Schalenkatalysatoren  
35 erhalten, deren Anteil an oxidischer Aktivmasse, bezogen auf die Gesamtmasse, 20 Gew.-% betrug. Die Schalendicke lag, sowohl über die Oberfläche eines Trägerkörpers als auch über die Oberfläche verschiedener Trägerkörper betrachtet, bei  $230 \pm 25$  µm. Eine Schüttung aus den resultierenden Schalenkatalysatorringen bildete den Festbettkatalysator 2.

40

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrylsäure

1. Die erste Reaktionsstufe

45

## 34

Ein erstes Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit einer rauhen Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches 1) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Vollkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des ersten Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war, wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge, die durch elektrische Heizbänder beheizt wurden, thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbad- beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter erhöhtem Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

## 30 2. Die zweite Reaktionsstufe

Ein zweites Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermo-Rohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit einer rauhen Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Temperieren des Reaktionsgasausgangsgemisches 2) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in b) hergestellten Schalenkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

## 35

Der Teil des zweiten Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war, wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone C und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone D. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

## 3. Die Gasphasenoxidation

15

Das vorstehend beschriebene erste Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des ersten Reaktionsrohres variiert wurden:

20

6 bis 6,5 Vol-% Propen,  
3 bis 3,5 Vol-% H<sub>2</sub>O,  
0,3 bis 0,5 Vol-% CO,  
0,8 bis 1,2 Vol-% CO<sub>2</sub>,  
0,025 bis 0,04 Vol-% Acrolein,  
10,4 bis 10,7 Vol-% O<sub>2</sub> und  
als Restmenge ad 100 % molekularer Stickstoff.

25

Dem Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe wurde am Ausgang des ersten Reaktionsrohres eine kleine Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde das Produktgasgemisch unter Zudüsen von einer Temperatur von 25°C aufweisender Luft unmittelbar in die nachfolgende Acroleinoxidationsstufe (zu Acrylsäure) geführt (Reaktionsstufe 2). Vom Produktgasgemisch der Acroleinoxidationsstufe wurde ebenfalls eine kleine Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde die Acrylsäure vom Produktgasgemisch der zweiten Reaktionsstufe in an sich bekannter Weise abgetrennt und ein Teil des verbleibenden Restgases zur Beschickung der Propenoxidationsstufe wiederverwendet (als sogenanntes Kreisgas), was den Acroleingehalt des vorgenannten Beschickungsgases und die geringe Varianz der Feedzusammensetzung erklärt.

45

## 36

Der Druck am Eingang des ersten Reaktionsrohres variierte in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung im Bereich von 3,0 bis 0,9 bar. Am Ende der Reaktionszonen A, C befand sich ebenfalls eine Analysenstelle. Der Druck am Eingang des zweiten Reaktionsrohres variierte in Abhängigkeit von der Acroleinbelastung im Bereich von 2 bis 0,5 bar.

Die in Abhängigkeit von den gewählten Belastungen und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung sowie der praktizierten Luftzugabe (nach der ersten Reaktionsstufe) erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle.

$T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$ ,  $T_D$  stehen für die Temperatur der Aluminiumblöcke in den Reaktionszonen A, B, C und D.

$U_{PA}$  ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone A.

$U_{PB}$  ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone B.

$S_{WP}$  ist die Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen nach der ersten Reaktionsstufe und bezogen auf umgesetztes Propen.

$U_{AC}$  ist der Acroleinumsatz am Ende der Reaktionszone C.

$U_{AD}$  ist der Acroleinumsatz am Ende der Reaktionszone D.

$U_{PD}$  ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone D.

$S_{AS}$  ist die Selektivität der Acrylsäurebildung nach der zweiten Reaktionsstufe und bezogen auf umgesetztes Propen.

$RZA_{AS}$  ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure am Ausgang des zweiten Reaktionsrohres.

$V$  ist das molare Verhältnis von molekularem Sauerstoff:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2

$M$  ist die nach der ersten Reaktionsstufe zugeführte Menge an Luft.

Tabelle

Propenbelastung [Nl Propen/l·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>PA</sub> (%)	U <sub>PB</sub> (%)	S <sub>WP</sub> (%)	M (Nl/h)	V
125	316	316	78,2	94,1	97,8	490	1,40
175	328	328	79,9	94,6	96,6	685	1,42
175	320	341	72,1	95,0	97,4	680	1,37
200	325	347	73,7	94,5	98,1	775	1,38

Tabelle Forts.

37

Acroleinbelastung [Nl Acrolein/l·h]	T <sub>C</sub> [°C]	T <sub>D</sub> [°C]	U <sub>AC</sub> (%)	U <sub>AD</sub> (%)	U <sub>PD</sub> (%)	S <sub>AS</sub> (%)	RZA <sub>AS</sub> (g/l·h)
107	262	262	92,3	99,3	94,1	95,4	162,5
148	267	267	93,2	99,3	94,6	95,2	225,3
152	254	270	76,1	99,3	95,0	95,8	232,2
173	257	273	78,3	99,4	94,5	95,8	264,0

## Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu  
5 Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff  
und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines  
Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Re-  
aktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff  
10 und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_6 \geq 1$  ent-  
hält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter  
Temperatur so über einen ersten Festbettkatalysator, dessen  
Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie  
Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes  
15 Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmali-  
gem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selekti-  
vität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenprodukt-  
bildung zusammengekommen  $\geq 90$  mol-% betragen, die Temperatur  
des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisches  
20 durch indirekte und/oder direkte Kühlung gegebenenfalls ver-  
ringert und dem Produktgasgemisch gegebenenfalls molekularen  
Sauerstoff und/oder Inertgas zugibt, und danach das Produkt-  
gasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenig-  
stens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens  
aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsga-  
25 ssausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das  
Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$  enthält,  
in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so  
über einen zweiten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse we-  
nigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetallo-  
30 xid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durch-  
gang  $\geq 90$  mol-% und die Selektivität der über beide Reakti-  
onsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umge-  
setztes Propen,  $\geq 80$  mol-% beträgt, dadurch gekennzeichnet,  
daß  
35  
a) die Belastung des ersten Festbettkatalysators mit dem im  
Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl  
Propen/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,  
40  
b) der erste Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich  
aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Ka-  
talyatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Re-  
aktionszone A 300 bis 390°C und die Temperatur der Reak-  
tionszone B 305 bis 420°C beträgt und gleichzeitig wenig-  
45 stens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A  
liegt,



## 39

- 5 c) das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 die Reaktionszonen A, B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt,
- d) die Reaktionszone A sich bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt,
- 10 e) die Belastung des zweiten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 enthaltenen Acrolein  $\geq 140$  Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,
- f) der zweite Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen C, D angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone D 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Reaktionszone C liegt,
- 15 g) das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 die Reaktionszonen C, D in der zeitlichen Abfolge "erst C", "dann D" durchströmt und
- 20 h) sich die Reaktionszone C bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 50 bis 70 mol-% erstreckt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 65 bis 75 mol-% erstreckt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone C bis zu einem Umsatz des Acroleins von 65 bis 80 mol-% erstreckt.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.
- 40 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone D wenigstens 20°C oberhalb der Reaktionszone C liegt
- 45

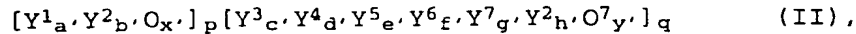
## 40

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 340°C beträgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 310 bis 330°C beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone C 245 bis 260°C beträgt.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone D 265 bis 285°C beträgt.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsatz in der ersten Reaktionsstufe bei einmaligem Durchgang  $\geq 94$  mol-% beträgt.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung in der ersten Reaktionsstufe bei einmaligem Durchgang zusammengekommen  $\geq 94$  mol-% beträgt.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleinumsatz in der zweiten Reaktionsstufe bei einmaligem Durchgang  $\geq 94$  mol-% beträgt.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen,  $\geq 85$  mol-% beträgt.
- 35 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung des ersten Festbettkatalysators  $\geq 165$  Nl/l · l beträgt.
- 40 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung des ersten Festbettkatalysators  $\geq 170$  Nl/l · l beträgt.
- 45 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas zu  $\geq 40$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

## 41

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas zu  $\geq 60$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
- 5
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas Wasserdampf umfaßt.
- 10 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas  $\text{CO}_2$  und/oder  $\text{CO}$  umfaßt.
- 15 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 4 bis 15 Vol.-% beträgt.
- 20 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des ersten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I
- $$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c^{1}\text{X}_d^{2}\text{X}_e^{3}\text{X}_f^{4}\text{O}_n \quad (\text{I})$$
- 25 ist, in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:
- $\text{X}^1$  = Nickel und/oder Kobalt,  
 $\text{X}^2$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
 30  $\text{X}^3$  = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,  
 $\text{X}^4$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,  
 $a$  = 0,5 bis 5,  
 $b$  = 0,01 bis 5,  
 35  $c$  = 0 bis 10,  
 $d$  = 0 bis 2,  
 $e$  = 0 bis 8,  
 $f$  = 0 bis 10 und  
 $n$  = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der  
 40 von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des ersten Festbettkatalysators  
 45 wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II

42



ist, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

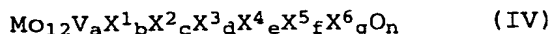
- 5  $Y^1 =$  Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,  
 $Y^2 =$  Molybdän und/oder Wolfram,  
 $Y^3 =$  ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,  
 $Y^4 =$  ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan,  
 Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
- 10  $Y^5 =$  Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,  
 $Y^6 =$  Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,  
 $Y^7 =$  ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal,  
 Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium,  
 Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium
- 15 und/oder Uran,
- $a' =$  0,01 bis 8,  
 $b' =$  0,1 bis 30,  
 $c' =$  0 bis 4,
- 20  $d' =$  0 bis 20,  
 $e' =$  0 bis 20,  
 $f' =$  0 bis 6,  
 $g' =$  0 bis 15,  
 $h' =$  8 bis 16,
- 25  $x', y' =$  Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von  
 Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden  
 und  
 $p, q =$  Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  0,1 bis 10 beträgt,
- 30 enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Um-  
 gebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiede-  
 nen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zu-  
 sammensetzung  $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$ , deren Größtdurchmesser 1 nm bis  
 100  $\mu$ m betragen.
- 35 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß der erste Festbettkatalysator ring- und/oder  
 kugelförmige Katalysatoren umfaßt.
- 40 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die  
 Ringgeometrie die folgende ist:
- Außendurchmesser: 2 bis 10 mm,  
 Länge: 2 bis 10 mm,
- 45 Wandstärke: 1 bis 3 mm.

## 43

26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der kugelförmige Katalysator ein Schalenkatalysator bestehend aus einem kugelförmigen Träger (1 bis 8 mm Durchmesser) und einer auf diesem aufgetragenen Aktivmassenschale (10 bis 1000 µm Dicke) ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Reaktionsstufe jeweils in einem Zweizonenrohrbündelreaktor durchgeführt werden.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des zweiten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel IV



mit

20

$\text{X}^1 =$  W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

$\text{X}^2 =$  Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

$\text{X}^3 =$  Sb und/oder Bi,

$\text{X}^4 =$  eines oder mehrere Alkalimetalle,

25  $\text{X}^5 =$  eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

$\text{X}^6 =$  Si, Al, Ti und/oder Zr,

$a =$  1 bis 6,

$b =$  0,2 bis 4,

$c =$  0,5 bis 18,

30  $d =$  0 bis 40,

$e =$  0 bis 2,

$f =$  0 bis 4,

$g =$  0 bis 40 und

35  $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird, ist.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des zweiten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel VI



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

45

$\text{D} = \text{MO}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_p\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g\text{O}_x$  ,

$\text{E} = \text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_1\text{O}_y$  ,

## 44

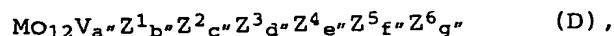
- $Z^1 =$  W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,  
 $Z^2 =$  Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,  
 $Z^3 =$  Sb und/oder Bi,  
 $Z^4 =$  Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H  
5  $Z^5 =$  Mg, Co, Sr und/oder Ba,  
 $Z^6 =$  Si, Al, Ti und/oder Zr,  
 $Z^7 =$  Mo, W, V, Nb und/oder Ta,
- 10  $a'' =$  1 bis 8,  
 $b'' =$  0,2 bis 5,  
 $c'' =$  0 bis 23,  
 $d'' =$  0 bis 50,  
 $e'' =$  0 bis 2,  
 $f'' =$  0 bis 5,  
 15  $g'' =$  0 bis 50,  
 $h'' =$  4 bis 30,  
 $i'' =$  0 bis 20 und  
 $x'', y'' =$  Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der  
 von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt  
 20 werden und  
 $p, q =$  von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$   
 160:1 bis 1:1 beträgt,

25 und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetall-  
 oxidmasse (E)



30 in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und  
 anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine  
 wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges  
 Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  
 $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$ ,  $Z^6$ , die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D

35



40 enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis  
 $p:q$  einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige  
 Mischung trocknet, und die so erhaltene trockene Vorläufer-  
 masse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysator-  
 geometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

45

## 45

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Festbettkatalysator ringförmige Katalysatoren umfaßt.

5 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Festbettkatalysator kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/01631

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C51/25 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples ---	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples ---	1
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application claims; example ---	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10 March 1999 (1999-03-10) claims; examples ---	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No  
PCT/EP 00/01631

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application claims; examples -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat I Application No  
PCT/EP 00/01631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T BG 49273 A CA 1299193 A CS 8705443 A DE 3774782 A ES 2026495 T GR 3003795 T GR 3030991 T JP 2519942 B JP 63093747 A MX 169144 B US 5198578 A	15-12-1991 16-09-1991 21-04-1992 13-12-1989 09-01-1992 16-08-1999 16-03-1993 31-12-1999 31-07-1996 25-04-1988 23-06-1993 30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B AU 1678388 A CN 1030228 A, B DE 3874209 A DE 3874209 T JP 1063543 A JP 1957265 C JP 6086399 B KR 9210470 B US 5218146 A	31-01-1991 01-12-1988 11-01-1989 08-10-1992 15-04-1993 09-03-1989 10-08-1995 02-11-1994 28-11-1992 08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	NONE	
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A BR 9707327 A US 6028220 A CN 1210511 A WO 9824746 A PL 328151 A	23-06-1998 13-04-1999 22-02-2000 10-03-1999 11-06-1998 18-01-1999
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B AU 7394091 A BR 9101325 A CA 2039563 A, C CN 1055914 A, B CZ 279457 B DE 69103062 D DE 69103062 T JP 2091856 C JP 4217932 A JP 7084400 B KR 9504027 B US 5198581 A	02-09-1993 10-10-1991 26-11-1991 03-10-1991 06-11-1991 17-05-1995 01-09-1994 05-01-1995 18-09-1996 07-08-1992 13-09-1995 22-04-1995 30-03-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. les Aktenzeichen  
PCT/EP.00/01631

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07C51/25 C07C57/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14. Oktober 1976 (1976-10-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel ---	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10. März 1999 (1999-03-10) Ansprüche; Beispiele ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Juni 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 30/06/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Wright, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal les Aktenzeichen  
PCT/EP 00/01631

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI)            9. Oktober 1991 (1991-10-09)            in der Anmeldung erwähnt            Ansprüche; Beispiele            -----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/01631

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T BG 49273 A CA 1299193 A CS 8705443 A DE 3774782 A ES 2026495 T GR 3003795 T GR 3030991 T JP 2519942 B JP 63093747 A MX 169144 B US 5198578 A	15-12-1991 16-09-1991 21-04-1992 13-12-1989 09-01-1992 16-08-1999 16-03-1993 31-12-1999 31-07-1996 25-04-1988 23-06-1993 30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B AU 1678388 A CN 1030228 A,B DE 3874209 A DE 3874209 T JP 1063543 A JP 1957265 C JP 6086399 B KR 9210470 B US 5218146 A	31-01-1991 01-12-1988 11-01-1989 08-10-1992 15-04-1993 09-03-1989 10-08-1995 02-11-1994 28-11-1992 08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	KEINE	
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A BR 9707327 A US 6028220 A CN 1210511 A WO 9824746 A PL 328151 A	23-06-1998 13-04-1999 22-02-2000 10-03-1999 11-06-1998 18-01-1999
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B AU 7394091 A BR 9101325 A CA 2039563 A,C CN 1055914 A,B CZ 279457 B DE 69103062 D DE 69103062 T JP 2091856 C JP 4217932 A JP 7084400 B KR 9504027 B US 5198581 A	02-09-1993 10-10-1991 26-11-1991 03-10-1991 06-11-1991 17-05-1995 01-09-1994 05-01-1995 18-09-1996 07-08-1992 13-09-1995 22-04-1995 30-03-1993